

WATER-BASE FLUOROPOLYMER DISPERSION

Patent number: JP6065337
Publication date: 1994-03-08
Inventor: KODAMA SHUNICHI; YAMAUCHI MASARU; HIRONO TAKAO
Applicant: ASAHU GLASS CO LTD
Classification:
- international: C08F2/24; C08F2/30; C08F214/18; C08F290/06; C08F299/02; C09D5/02; C09D155/00; C08F2/12; C08F214/00; C08F290/00; C08F299/00; C09D5/02; C09D155/00; (IPC1-7): C08F299/02; C08F2/24; C08F214/18
- european:
Application number: JP19920238963 19920814
Priority number(s): JP19920238963 19920814

Report a data error here

Abstract of JP6065337

PURPOSE: To obtain the subject dispersion which is very excellent in mechanical and chemical stabilities, has a high film-forming capability, and gives a coating film hardly water-permeable and excellent in resistances to weather and water. **CONSTITUTION:** The objective dispersion is obtd. by the emulsion polymn. of a copolymerizable monomer component at least contg. a fluoroolefin and a macromonomer having hydrophilic sites in the presence of a nonionic emulsifier having an HLB of 12-18.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

JP6065337

Title:
WATER-BASE FLUOROPOLYMER DISPERSION

Abstract:

PURPOSE:To obtain the subject dispersion which is very excellent in mechanical and chemical stabilities, has a high film-forming capability, and gives a coating film hardly water-permeable and excellent in resistances to weather and water. **CONSTITUTION:**The objective dispersion is obtd. by the emulsion polymn. of a copolymerizable monomer component at least contg. a fluoroolefin and a macromonomer having hydrophilic sites in the presence of a nonionic emulsifier having an HLB of 12-18.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-65337

(43) 公開日 平成6年(1994)3月8日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 F 299/02 | M R S | 7442-4 J | | |
| 2/24 | M B Y | 7442-4 J | | |
| 214/18 | M K K | 9166-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平4-238963 | (71) 出願人 | 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号 |
| (22) 出願日 | 平成4年(1992)8月14日 | (72) 発明者 | 児玉 俊一 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 山内 優 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番2号 旭硝子株式会社玉川分室内 |
| | | (72) 発明者 | 廣野 高生 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番2号 旭硝子株式会社玉川分室内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 泉名 謙治 |

(54) 【発明の名称】 含フッ素ポリマー水性分散液

(57) 【要約】

【構成】フルオロオレフィン、及び親水性部位を有するマクロモノマーを必須構成成分とする共重合可能な単量体を、HLB12~18のノニオン性乳化剤の存在下で乳化重合して得られる含フッ素ポリマー水性分散液。

【効果】極めて優れた機械的安定性、化学的安定性を有すると同時に、良好な造膜性を有し、また得られた塗膜は耐候性、耐水性が高く、水を透過しにくいものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】フルオロオレフィン、及び親水性部位を有するマクロモノマーを必須構成成分とする共重合可能な単量体を、HLB12～18のノニオン性乳化剤の存在下で乳化重合して得られる含フッ素ポリマー水性分散液。

【請求項2】HLB12～18のノニオン性乳化剤がポリフルオロアルキル基を含まないことを特徴とする請求項1の含フッ素ポリマー水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は含フッ素ポリマー水性分散液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル及びその他各種の単量体からなる共重合体は、室温で有機溶媒に可溶であり、塗料として用いた場合に透明で高光沢を有し、しかも高耐候性、撥水撥油性、耐汚染性、非粘性などフッ素樹脂の有する優れた特性を備えた塗膜を与えることが知られており（例えば特開昭55-44083号公報）、建築などの分野で使

用が増大しつつある。
【0003】この一方で、近年大気汚染の観点から有機溶剤の使用に対して規制が行われつつあるため、有機溶剤を用いない水性塗料や粉体塗料に対する需要が高まっており、フッ素樹脂についても、そのための検討がなされており、官能基をもたないものについては乳化重合で製造できることが報告されている（特開昭55-25411号公報）。

【0004】また、乳化重合によりヒドロキシル基を有する含フッ素共重合体を得る方法が、特開昭57-34107号公報、特開昭61-231044号公報に記載されている。しかし、これらの方法では、乳化剤及び親水性有機溶剤を併用することを必須としており、乳化剤及び親水性有機溶剤のいずれか一方あるいは両方を使用しない場合には、水性分散液が得られなかったり、水性分散液が得られても、極めて機械的・化学的安定性が悪く、保存中に凝集、沈降を起こすという問題があった。

【0005】さらに、これらの方法により得られる水性分散液は造膜性が悪い、また得られる塗膜の耐汚染性が劣る場合もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術の有する問題点を解決しようとするものである。すなわち、造膜性に優れかつ塗膜の耐水性、耐汚染性の向上された含フッ素ポリマー水性分散液を新規に提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、フルオロオレフィ

2

ン、及び親水性部位を有するマクロモノマーを必須構成成分とする共重合可能な単量体を、HLB12～18のノニオン性乳化剤の存在下で乳化重合して得られる含フッ素ポリマー水性分散液を提供しようとするものである。

【0008】本発明において、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンなどの炭素数2～4程度のフルオロオレフィンが好ましく採用される。特にパーハロオレフィンが好ましい。

【0009】本発明の含フッ素ポリマー水性分散液では、乳化重合によって得られる含フッ素共重合体が、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位を有することが重要である。この単位が含フッ素共重合体の必須構成成分として含まれているため、水性分散液の機械的・化学的安定性が改善されるばかりでなく、造膜性、塗膜の耐水性なども向上することができるのである。

【0010】本発明における親水性部位を有するマクロモノマーの、親水性部位とは、親水性基を有する部位、または親水性の結合を有する部位、及びこれらの組み合わせからなる部位を表している。

【0011】この親水性基は、イオン性、ノニオン性、両性及びこれらの組み合わせのいずれであってもよいが、上記親水性部位がイオン性の親水性基を有する単位のみからなる場合としては、該含フッ素ポリマー水性分散液の化学的安定性に問題があるため好ましくなく、ノニオン性または両性の親水性基を有する部位と組み合わせるか、親水性の結合を有する部位と組み合わせることが望ましい。

【0012】また、マクロモノマーとは片末端にラジカル重合性不飽和基を有する低分子量のポリマーまたはオリゴマーのことをいう。すなわち、片末端にラジカル重合性不飽和基を有し、繰り返し単位を少なくとも2個有する化合物である。繰り返し単位の種類によって異なるが、通常は繰り返し単位が100個以下のものが重合性、耐水性などの面から好ましく採用される。

【0013】親水性部位を有するマクロモノマーとして、例えば、

(1) $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_k[\text{O}(\text{CH}_2)_m]_n\text{OX}$

(kは1～10の整数。mは1～4の整数。nは2～20の整数。XはHまたは低級アルキル基。)

(2) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_k[\text{O}(\text{CH}_2)_m]_n\text{OX}$

(kは1～10の整数。mは1～4の整数。nは2～20の整数。XはHまたは低級アルキル基。)

(3) $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_k(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_n\text{OX}$

(kは1～10の整数。mは2～20の整数。nは0～20の整数。XはHまたは低級アルキル基。オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位はブロック、ランダム

3

のいずれの型で配列されていてもよい。)

(4) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_k(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_n\text{OX}$

(kは1~10の整数。mは2~20の整数。nは0~20の整数。XはHまたは低級アルキル基。オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位はブロック、ランダム
のいずれの型で配列されていてもよい。)

(5) $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CO}(\text{CH}_2)_m)_k\text{H}$

(nは1~10の整数。mは1~10の整数。kは1~30の整数。)

などの片末端にラジカル重合性不飽和基を有するポリエーテルポリエステル類などが例示される。

【0014】なかでも、片末端がビニルエーテル型の構造を有するものがフルオロオレフィンとの共重合性に優れているため好ましく採用される。特にポリエーテル鎖部分が、オキシエチレン単位または、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位からなるものが親水性などに優れているため好ましい。

【0015】また、オキシエチレン単位を少なくとも2個有するものでない、安定性などの諸性質が達成されない。また、オキシアルキレン単位の半分以上がオキシエチレン単位であるものが、特に親水性に優れ、安定性に優れるため好ましい。また、オキシアルキレン単位の数があまりに大きいものは、塗膜の耐水性や耐候性などが悪くなり、好ましくない。

【0016】かかる親水性部位を有するマクロモノマーは、ヒドロキシル基を有するビニルエーテルあるいはアリルエーテルに、ホルムアルデヒド、ジオールを重合させるまたはアルキレンオキッドあるいはラクトン環を有する化合物を開環重合させるなどの方法により製造することが可能である。

【0017】また、親水性部位を有するマクロモノマーとして、親水性のエチレン性不飽和モノマーがラジカル重合した鎖を有し、末端にビニルエーテルまたはアリルエーテルのごときラジカル重合性不飽和基を有するマクロモノマーであってもよい。このようなマクロモノマーは、山下らがPolym. Bull., 5, 335(1981)に述べている方法などにより製造することができる。すなわち、縮合可能な官能基を有する開始剤及び連鎖移動剤の存在下に親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーをラジカル重合させることにより、縮合可能な官能基を有する重合体を製造し、ついでこの重合体の官能基にグリシジルビニルエーテル、グリシジリアルリルエーテルのごとき化合物を反応させ、末端にラジカル重合性不飽和基を導入する方法などが例示される。

【0018】このマクロモノマーの製造に用いられるエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、

4

ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、多価アルコールのアクリル酸エステル及び多価アルコールのメタクリル酸エステル及びビニルピロリドンなどがある。

【0019】この他に、共重合可能なモノマーとして、アクリルアミドとその誘導体、メタクリルアミドとその誘導体、N-メチロールアクリルアミド誘導体、アクリル酸エチルカルビトール、アクリル酸メチルトリグリコール、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、ブトキシエチルアクリレートなどがある。

【0020】また、このマクロモノマーの製造に用いられる開始剤として4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、アゾビスイソプロチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどがある。

【0021】本発明における含フッ素共重合体は、上記2種の単位の他にヒドロキシル基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボニル基及びヒドラジン残基から選ばれる反応性基を含有する重合した単位を含んでいてもよい。

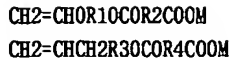
【0022】本発明の水性分散液は、含フッ素共重合体が反応性基を有していても安定性は損なわれない。また、含フッ素共重合体が反応性基を有している場合は、塗料ベースとしたときに硬化剤の併用により極めて優れた耐水、耐溶剤性を有する塗膜を得ることができるという利点がある。

【0023】また、ヒドロキシル基を含有する重合した単位の導入方法には、ヒドロキシル基含有単量体を共重合する方法、または、重合体を高分子反応させてヒドロキシル基を含有する単位を形成させる方法などがある。ここで、ヒドロキシル基含有単量体としては、ヒドロキシブチルビニルエーテルのごときヒドロキシルアルキルビニルエーテル類、ヒドロキシエチルアリルエーテルのごときヒドロキシルアルキルアリルエーテル類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートのごときアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシルアルキルエステルやヒドロキシルアルキルビニルエステル、ヒドロキシルアルキルアリルエステルなどが例示される。

【0024】また、重合体を高分子反応させてヒドロキシル基を含有する単位を形成させる方法としては、重合後加水分解可能なビニルエステル類を共重合させた後、加水分解せしめてヒドロキシル基を形成せしめるという方法などが例示される。

【0025】また、カルボン酸基を含有する重合した単位の導入方法には、カルボン酸基含有単量体を共重合する方法、ヒドロキシル基を有する重合体に二塩基酸無水物を反応せしめてカルボン酸基を形成する方法がある。

【0026】ここで、カルボン酸基含有単量体として



(R1、R3は、炭素数2～15のアルキル基。R2、R4は、飽和あるいは不飽和の直鎖状または環状の炭化水素基。Mは、水素、アルカリ金属または窒素を含む基。)などが例示される。

【0027】エポキシ基を含有する重合した単位は、エポキシ基を含有する単量体を共重合することにより導入できる。

【0028】エポキシ基を含有する単量体としては、グリシジルビニルエーテルなどのエポキシ基含有アルキルビニルエーテル類、グリシジリアルリルエーテルなどのエポキシ基含有アルキリアルリルエーテル類、グリシジリアクリレート、グリシジリメタクリレートなどのエポキシ基含有アルキリアクリレートまたはメタクリレート類、などが例示される。

【0029】また、カルボニル基は、カルボニル基含有単量体を共重合することにより導入することができ、ヒドラジン残基はカルボニル基含有重合体にジカルボン酸ジヒドラジド(例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド)やヒドラジン水和物をカルボニル基1モルあたり、0.02～1モル量配合し、加熱して反応せしめることにより得られる。

【0030】本発明における含フッ素共重合体は、上記単位の他に、これらと共重合可能な単量体に基づく単位が含まれていてもよい。かかる単量体としては、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類や、ブタン酸ビニルエステル、オクタン酸ビニルエステルなどのビニルエステル類、スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物などのビニル系化合物、エチリアルリルエーテルなどのアリル化合物、アクリル酸ブチルなどのアクリロイル化合物、メタクリル酸エチルなどのメタクリロイル化合物などが例示される。特に、オレフィン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類が好ましく採用される。

【0031】ここでオレフィン類としては炭素数2～10程度のものが好ましく、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類としては、炭素数2～15程度の直鎖状、分岐状あるいは脂環状のアルキル基を有するものが好ましく採用される。

【0032】かかる単量体は炭素に結合した水素の少なくとも一部がフッ素に置換されていてもよい。

【0033】本発明における含フッ素共重合体は、フルオロオレフィンに基づく重合した単位が20～80モル%、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した部位が0.1～25モル%の割合であることが好ましい。

【0034】フルオロオレフィンに基づく重合した単位があまりに少ないと耐候性が十分に発揮されず、また多すぎると水分散性が極めて悪くなるため好ましくない。特に30～70モル%であることが好ましい。

【0035】また、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位が少なすぎると水分散性が極めて悪くなり、また多すぎると塗膜の耐候性、耐水性が悪くなるため好ましくない。特に造膜性に極めて優れた効果を達成させるために、この単位が0.3～20モル%の割合で含まれることが好ましい。

【0036】また、反応性基を含有する重合した単位が含まれる場合は、25モル%以下であることが好ましい。この単位の割合があまりに大きいと水分散性が低下し、また塗膜を硬化せしめたときに硬く脆いものになったり、残存ヒドロキシル基の影響で耐水性が低下したりすることがあるので好ましくない。

【0037】また、この単位は、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位がヒドロキシル基を有するものを含んでいる場合、その単位は、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位及びヒドロキシル基を含有する重合した単位の両方の計算に含められる。上記フルオロオレフィンに基づく重合した単位及び親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位以外の単位は、0～70モル%であることが好ましい。この単位が多すぎると耐候性が悪くなり、好ましくない。

【0038】本発明においては、乳化重合をHLBが12～18のノニオン性乳化剤の存在下に行うことが重要である。HLBがこの範囲からはずれる場合は、乳化重合時の安定性が低くなったり、あるいは得られた分散液の安定性が低下してしまう。またアニオン性乳化剤では、乳化重合時の安定性は高いものの、得られた分散液は無機物質が加えられたとき凝集しやすく、さらに塗膜としたときその高い親水性により耐水性が低下しやすい。とくに好ましいHLBは14～16である。

【0039】またノニオン性乳化剤の親油性基としては、ポリフルオロアルキル基を含まないものが緻密な塗膜の形成という観点から好ましい。具体的には、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、高級アルコールエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマーなどを例示する。乳化剤の使用量は条件に応じて適宜変更可能であるが、通常は乳化重合させるべき単量体100重量部あたり0.1～5重量部程度が好ましく採用される。

【0040】本発明での乳化重合の開始は、通常の乳化重合の開始と同様に重合開始剤の添加により行われる。かかる重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸塩、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チ

オ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組み合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジンの塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリルなどの有機系開始剤が例示される。

【0041】重合開始剤の使用量は、種類、乳化重合条件などに応じて適宜変更可能であるが、通常は乳化重合させるべき単量体100重量部あたり0.005~0.05重量部程度が好ましく採用される。また、これらの重合開始剤は一括添加してもよいが、必要に応じて分割添加してもよい。

【0042】また乳化物のpHを上昇させる目的で、pH調整剤を用いてもよい。かかるpH調整剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウムなどの無機塩基及びトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなどの有機塩基類などが例示される。

【0043】pH調整剤の添加量は、通常乳化重合媒体100重量部あたり0.05~2重量部程度、好ましくは0.1~2重量部程度である。pHの高い方が重合速度が速くなる傾向である。

【0044】また、乳化重合開始温度は重合開始剤の種類に応じて適宜最適温度が選定されるが、通常は0~100℃、とくに10~90℃程度が好ましく採用される。また反応圧力は適宜選定可能であるが、通常は1~100kg/cm²、とくに2~50kg/cm²程度を採用するのが望ましい。

【0045】かかる製造方法において、単量体、水、乳化剤、開始剤などの添加物をそのまま一括仕込みして重合してもよいが、分散粒子の粒子径を小さくして分散液の安定性及び塗膜の光沢などの諸物性を向上させる目的で、重合開始剤を添加する以前にホモジナイザーなどの攪拌機を用いて前乳化させ、その後開始剤を添加して重合してもよい。また、単量体を分割してあるいは連続して添加してもよく、その際単量体組成は異なってもよい。

【0046】本発明の水性分散液は、そのままでも水性

塗料として使用可能であるが、必要に応じて着色剤、可塑剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、バリ防止剤、硬化剤などを混合してもよい。

【0047】着色剤としては染料、有機顔料、無機顔料などが例示される。可塑剤としては公知のもの、例えばジオクチルフタレートなどの低分子量可塑剤、ビニル重合体可塑剤、ポリエステル系可塑剤などの高分子量可塑剤などが挙げられる。

【0048】硬化剤としては例えばヘキサメチレンイソシアネート三量体などのブロックイソシアネートあるいはその乳化分散体、メチル化メラミン、メチロール化メラミン、ブチロール化メラミンなどのメラミン樹脂、メチル化尿素、ブチル化尿素などの尿素樹脂を挙げることができる。また、水性分散液の安定性を向上させるためにpH調整剤を添加してもよい。

【0049】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、かかる実施例などにより本発明は何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例中の部数はとくに断りのない限り重量部を示すものである。

【0050】実施例1~4、比較例1~4

内容積200mlのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ中に表1に示す組成のエチルビニルエーテル(EVE)、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)、親水性部位を有するマクロモノマー(EOVE)、イオン交換水、乳化剤、炭酸カリウム(K₂CO₃)、亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO₃)、過硫酸アンモニウム(APS)を仕込み、氷で冷却して、窒素ガスを3.5kg/cm²になるよう加圧し脱気する。この加圧脱気を2回繰り返した後10mmHgまで脱気して溶存空気を除去した後、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)またはテトラフルオロエチレン(TFE)を仕込み、30℃で12時間反応を行った。

【0051】なおEOVEは次の式で示される化合物であり、数平均分子量は約500である。



【0052】

【表1】

| | | 実施例 | | | | 比較例 | | | |
|-----------------|---|------|------|------|------|--------|--------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 単量体 | TFE | 38.0 | 38.0 | 38.0 | 30.9 | 38.0 | 38.0 | 38.0 | 38.0 |
| | CTFE | 22.1 | 22.1 | 22.1 | 19.5 | 22.1 | 22.1 | 22.1 | 22.1 |
| | CHVE | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 10.2 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | HBVE | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 9.7 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| | EOVE | | | | | | | | |
| | APS | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.11 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | K ₂ CO ₃ | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.44 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| | NaHSO ₃ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | イオン交換水 | 66.1 | 66.1 | 66.1 | 76.4 | 66.1 | 66.1 | 66.1 | 66.1 |
| | | | | | | | | | |
| 乳化剤 | C ₇ F ₁₅ COONH ₄ | | | | | 0.66 | 1.32 | | |
| | C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₈ H | 1.32 | 1.32 | 1.32 | 1.32 | | | 1.32 | |
| | " | | | | | | | | |
| | " | | | | | | | | |
| | " | | | | | | | | |
| 重合時の凝集物量 (wt %) | C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 重合時の凝集物量 (wt %) | | 0.98 | 0.63 | 0.85 | 0.82 | 0.55 | 5.76 | 2.47 | 3.33 |
| | 化学的安定性 (ppm) | 150 | 70 | 150 | 90 | 1000以上 | 330 | 1000以上 | 280 |
| | 機械的安定性 (ppm) | 200 | 100 | 140 | 90 | 30 | 1000以上 | 70 | 1000以上 |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

化学的安定性：水性分散液と等重量の10%塩化カルシウム水溶液を加え、30分撹拌したときの凝集物量。
機械的安定性：ホモミキサーで5000rpm、5分間撹拌したときの凝集物量。

【0053】上記により得られた水性分散液71部、造膜助剤3.6部、増粘剤0.3部、顔料15.4部、分散剤0.8部、消泡剤0.6部及び純水10.3部を用いて塗料配合を行った。なお、造膜助剤はCs-12（チッソ製）、増粘剤はレオビスCR（ヘキスト合成製）、顔料は酸化チタン（石原産業製CR-97）、分散剤はノブコスパース44-C（サンノブコ製）、消泡剤はFSアンチフォーム90（ダウコーニング製）であ

る。

【0054】これらの塗料をスレート板上に、乾燥膜厚40μmとなるようにエアスプレーで塗布し、20℃で1週間乾燥して試験片を得た。この試験片について耐候性、耐水性、及び透水性の試験を行った結果を表2に示した。耐候性評価はQUV試験1000時間後に著しく光沢が低下したものを×、光沢の低下があまり認められないものを○とした。また耐水性評価は60℃の温水に

1週間浸漬した後、塗膜のふくれや剥離の有無で判定を行った。透水性評価はJIS A6910に準じて行い、0.5ml以下の場合を○とした。

【0055】

【表 2】

【0056】

【発明の効果】本発明の水性分散液は、極めて優れた機械的安定性、化学的安定性を有すると同時に、良好な造膜性を有し、また得られた塗膜は耐候性、耐水性が高く、水を透過しにくいものである。

【0057】これらの優れた性質を有する本発明の水
分散液は、耐候性水性塗料原料として極めて有用である。また本発明の水分散液を用いた水性塗料は、溶剤
規制などの問題にまったく心配がなく、幅広い用途に適
用が可能である。例えば、ガラス、金属、セメントなど
10 外装用無機建材の塗装などに有用である。

| | 実施例 | | | | | 比較例 | | | |
|-----|-----|---|---|---|--|-----|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 耐候性 | ○ | ○ | ○ | ○ | | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐水性 | ○ | ○ | ○ | ○ | | × | ○ | × | ○ |
| 透水性 | ○ | ○ | ○ | ○ | | × | × | × | × |

【手続補正書】

【提出日】平成4年10月28日

【手続補正1】

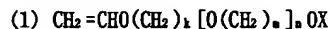
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

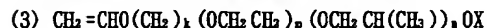
【0013】親水性部位を有するマクロモノマーとして、例えば、



(kは1～10の整数。mは1～4の整数。nは2～20の整数。XはHまたは低級アルキル基。)



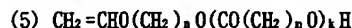
(kは1～10の整数。mは1～4の整数。nは2～20の整数。XはHまたは低級アルキル基。)



(kは1～10の整数。mは2～20の整数。nは0～20の整数。XはHまたは低級アルキル基。オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位はブロック、ランダムいずれの型で配列されていてもよい。)



(kは1～10の整数。mは2～20の整数。nは0～20の整数。XはHまたは低級アルキル基。オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位はブロック、ランダムいずれの型で配列されていてもよい。)



(nは1～10の整数。mは1～10の整数。kは1～30の整数。)

などの片末端にラジカル重合性不飽和基を有するポリエーテルポリエステル類などが例示される。

【手続補正2】

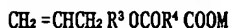
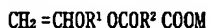
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】ここで、カルボン酸基含有単量体としては、



(R^1 、 R^3 は、炭素数2～15のアルキル基。 R^2 、 R^4 は、飽和あるいは不飽和の直鎖状または環状の炭化水素基。Mは、水素、アルカリ金属または窒素を含む

基。)などが例示される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】また、乳化重合開始温度は重合開始剤の種類に応じて適宜最適温度が選定されるが、通常は0～100℃、とくに10～90℃程度が好ましく採用される。また反応圧力は適宜選定可能であるが、通常は1～100kg/cm²、とくに2～50kg/cm²程度を採用するのが望ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】実施例1～4、比較例1～4

内容積200mlのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ中に表1に示す組成のエチルビニルエーテル(EVE)、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)、親水性部位を有するマクロモノマー(EOVE)、イオン交換水、乳化剤、炭酸カリウム(K_2CO_3)、亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO_3)、過硫酸アンモニウム(APS)を仕込み、氷で冷却して、窒素ガスを3.5kg/cm²になるよう加圧し脱気する。この加圧脱気を2回繰り返した後10mmHgまで脱気して溶存空気を除去した後、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)またはテトラフルオロエチレン(TFE)を仕込み、30℃で12時間反応を行った。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】なおEOVEは次の式で示される化合物であり、数平均分子量は約500である。

